

Connected to Dialog via SMS00223

? b 351

[File 351] Derwent WPI 1963-2005/UD,UM &UP=200601

(c) 2006 Thomson Derwent. All rights reserved.

*\*File 351: For more current information, include File 331 in your search. Enter HELP NEWS 331 for details.*

? ss pn=DE 3149796

S1 1 SS PN=DE 3149796

? t s1/25/1

1/25/1

Derwent WPI

(c) 2006 Thomson Derwent. All rights reserved.

003701518

WPI Acc No: 1983-61502K/198326

XRAM Acc No: C83-059658

**Self-bonded porous boron carbide article prodn. - by  
pressing and sintering mix of coarse and fine powder fractions**

Patent Assignee: ELEKTROSCHMELZWERK KEMPTEN GMBH (ELEZ )

Inventor: KATHEINING A; KRIEGESMAN J

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Week

DE 3149796 A 19830623 198326 B

DE 3149796 C 19890810 198933

Local Applications (No Type Date): DE 3149796 A 19811216

Priority Applications (No Type Date): DE 3149796 A 19811216

Abstract (Basic): DE 3149796 A

Articles are produced by pre-compacting boron carbide powder of B:C atomic ratio 4.5;3.5:1 to form a green compact of at least 50% theoretical density and then pressure-less sintering at 1200-2150 deg.C

under a protective gas atmos. The starting powder consists of a coarse grained fraction and a fine grain fraction in the ratio 1-6:1, the max.

particle size of the coarse grained fracting being max. 8 times the minimum particle size of the coarse grained fraction, the max. particle

size of the fine grained fraction being max. 10 microns and differing from the minimum particle size of the coarse grained fraction by a

factor of at least 1.5, and the average particle size of the coarse and fine grained fractions differing from each other by a factor of at least 8.

The article has more uniform porosity, density, strength and wear resistance without use of sintering aids or organic resin binders and without the disadvantages of hot pressing processes (expensive pressure control, limited variety of shapes produced, high process costs and time-consuming post-machining).

? logoff

1/19/2

German Patents Fulltext

(c) 2006 Univentio. All rights reserved.

0001931811

**USES UP ZUR MANUFACTURE OF POROUS FORM BODIES POLYCRYSTALLINE  
BORCARBID MIT OWN RELATIONSHIP THROUGH PRINTED LOOSE SINTERUNG**

**VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POROESEN FORMKOERPERN AUS  
POLYKRISTALLINEM BORCARBID MIT EIGENBINDUNG DURCH DRUCKLOSE SINTERUNG**

Patent Applicant/Assignee:

ELEKTROSCHMELZWERK KEMPTEN GMBH 8000 MUENCHEN, DE,, DE

Inventor(s):

KRIEGESMANN JOCHEN, DIPL.-ING. DR., 8961 DURACH, DE,, DE

KATHEININGER ANTON, 7951 EROLZHEIM, DE,, DE

Patent and Priority Information (Country, Number, Date):

Patent: DE 3149796 A1 19830623

Application: DE 3149796 19811216

Priority Application: DE 3149796 19811216 (DE 3149796)

Main International Patent Class: C04B-021/12

International Patent Class: C04B-035/56; C04B-035/64

Main European Patent Class: C04B-038/00

European Patent Class: C04B-035/563

Publication Language: German

Fulltext Word Count (English): 3014

Fulltext Word Count (German) : 2529

Fulltext Word Count (Both) : 5543

Description (English machine translation)

exhibit from at least 100 to approximately 200 N/mm.

i t o is impaired/vj uhoehren content of free carbon the arching  
between the grains.

Purely the production of the porous Pormkoerper coarse-grained "and  
fine-grained boron carbide powder are first homogeneous mixed and  
submitted then to one the well-known Pormgebungsverfahren before  
sintering.

If the shaping is made with the help of a pressing, the powders are  
preferably mixed with one another either in the dampened condition or  
in

Porm of a suspension in an organic solvent or in water. For the

easeement

of the press barress \* a lubricant is favourable "in quantities of 0,5-8

Gew.-%, related to that weight of the boron carbide with zuverwenden, whereby commercial mixtures from fatty acids nichtionogenen themselves and Emulgatorei; particularly worked. Perner can be along-used

temporary

are-+/-\*t ' -demittel, in order to improve the raw breaking strength of

the green body. Examples of such temporary bonding agents are polyvinyl

alcohol, stearic acid, polyethylene glycol and Campher, those in quantities up to approximately 5 Gew.-%, related to the weight of the assigned boron carbide to be used.

The BC-Powders are dispersed either in a solution of the temporary bonding agent, whereby as organic solvents for example acetone or low aliphatischoe alcohols with 1-6 C-can be used atoms, or in aqueous suspension with the lubricant and the temporary bonding agent mixes.

Mixing can be made by usual measures in a plastic container or in a kneading device. Then the solvent is removed, for example with a highly

liquid suspension by spray drying or with a high-viscosity suspension by

Abdunsten during the o i H o/aa of kneading procedure, whereby for the destruction of hard Agg lomeraten if necessary a meal stage be connected

at the outlet side can. The in such a way received homogeneous mixture then injected under shaping to green bodies of at least 50 % of the theoretical density of the boron carbide, for example by Gesenkpr to eat

or ISO-STATIC pressing, whereby a pressure is used favourably by at least 1000 bar.

The shaping can be made however also by other well-known measures, like

injection moulding, extrusion or. Schlieker giessen.

When mud pouring the BC becomes-powder with water under education of a viscously stopped gladly close suspension (Schlicker) mixes, which afterwards in forms from porous material, as gypsum is poured, whereby the shaping comes by the withdrawal of the humidity. With the so-called

core casting the service life is determined by the time needed up to the

complete withdrawal of the humidity, while in the case of the so-called

hollow casting the service life arises as a result of reaching a desired

wall thickness and is not poured off yet the sucked in suspension.

For the achievement of close a green body as possible it is favourable, in the mixture suspension by addition of Basen, to adjust as ' alkali hydroxides or NEW a pH-value of 10-12. Thus the water content can be degraded at the same time and thus the service life be shortened. So for example mixture suspensions with a pH-value of 12 with a water content of 20 %, related to the weight of the BC-are Pulverj still pourable.

The water content can in addition by addition of sucked. "condensors", to be lowered, for which itself commercial, alkalifree, synthetic polyelektrolyte, which exhibit simultaneous one bonding agent effect ", to have particularly worked.

By basicity the Schlicker shows a strongly thioxotropes behavior, so that they ansteifen in rest position very rapidly. For this reason it is favourable therefore, the mixture suspension during the Entwaesserungsvorgaengs for example by Buetteln, constantly in motion zu holds. For the easement of releasing from form the dry green bodies, which in-contrast to well-known clay-ceramic Schlickern during the humidity withdrawal practically no shrinking show, it is favourable in addition to apply on the porous forms before the slip casting a parting agent. When parting agent, which does not obstruct the humidity withdrawal, works satisfactorily cellulose containing materials, like filter paper. After the Entformueng the green bodies are dried favourably by heating up on for instance 100degreesC.

The execution of pressure-free sintering of the preformed green bodies can be made in a graphite tubular resistor furnace of the Tamman-type or in an induction furnace lined with graphite. For the continuous enterprise a horjzontaler Durchschubofen can be used, be gone through in that the preformed bodies a vorwaermzone, a heating zone and a cooling zone.

Sintering takes place appropriately in presence inert gas-of an atmosphere. like argon or helium to avoid at the indicated temperatures within the range of 1900degreesC to 2150degreesC under normal print, i.e. under a pressure from approximately 1.03 bar or under decreased pressure, which should not fall below however 0.05 bar, in order decomposing the BC, in particular with the higher sintertemperaturen.

/ 3 D in DN the procedure according to invention is more near described to the following examples: Example as output powders commercial BC became-granulations E 320 as coarse grain and K 1500 as feinkorn uses.

With K 320 it acts around a powder with middle particle-large of 30/over during a teilchengroessenverteilung of 16/over to 50/over. K 1500 is a powder, with which the maximum particle size is for instance with 6/again and the lower in the Submikroenbereich, the middle particle size has the value of 1,5/over. The relationship from coarse grain to agony grain in the mixture amounted to  $7 \cdot 3$  both powders was roentgenografisch single-phase. The chemical analysis of the mixture resulted in the following values (all data in Gew.-%): B 77.9 G 21.1 G adhering 0.7 B2degrees3 0.22 SI 0.11 Fe 0.07 AI 0.02 Ti 0.02 it was manufactured an aqueous suspension, the 30 % water, related to the weight of the assigned boron carbide, contained of the suspension became a commercial Verflüssigungs- and bonding agents on Polyelektrolytbasis in a quantity of 1 Gew.-% admitted. Furthermore some drops NaOH were added, so that the suspension apH-value of 11 exhibited. The suspension was mixed in a container with an agitator about 60 min and poured afterwards onto a 40 mm strong gipsplatte, which was laid out with filter paper. As lateral delimitation a detachable was plastic-framework-used. The suspension was held during the drainage by an eccentric shaking mechanism about 90 min in schweben, to the green bodies confirmed ' "----the plattenfoermige drained green body exhibited the dimensions 200 x 200 x 8 mm. After releasing from form the green body in the drying furnace was dried with 60degreesG at air 24 h. The green density of the body amounted to 1.95 g/cnr, i.e., about 77 % of the theoretical density of the boron carbide. Wurde.in a resistance furnace with Grafitauskleidung horizontally sintered the plate in an argon atmosphere under normal print (1.01 bar) with 2050degreesC pressure-free, whereby the heating-up time 1.5 h and the preservation time of 1 h amounted to.

The sintered compact showed again a density of 1,93 g/cnr. A shrinking was not provable '. The electrolytically corroded microscopic cross section of the sintered compact showed an even structure, with which the BC-

grain

size about 35/over amounted to. The pores showed, a Durchmesser of  
on  
the average 30/over-the feinkorn existing in the green country was no  
longer provable in the sintered compact.

From the plate 10 Biegestaebchen with the dimensions 4 x 6 x 45 mm were  
cut and examined on a tension testing machine for  
4-point-biegebruchfestigkeit upright. The bending device exhibited an  
edition width of 40 mm and a span of 20 mm. The bending strength > of  
the staebchen amounted to 132 +/- 11 N/mm.

Die gleichen BC became-granulations in the same quantitative  
proportions

as in example 1 uses. The boron carbide powders were given to  
isopropanol-a solution (weight ratio isopropanol: Boron carbide  
granulation like 1: 1). In the isopropanol 5 Gew were solved, -%  
Campher.

In addition the suspension 2 Gew became. -% of a commercial lubricant  
admitted. Both percentage figures are related to the weight of the  
boron

carbide. The high-viscosity mash was mixed in a kneading device so for  
a

long time at air, until practically the entire solvent was  
abgedunstet.

It became a agglomeriertes. Granulation mixture received, which was  
sent

for the destruction of the agglomerates by a mill, the in such a way  
received powder substance was filled into a cylindrical

Kautsehmatrize

with a hardened steel core.

. : , - ' \* the stencil became after filling with a plug \*-closed and at  
5000 bar isostatisch pressed. After releasing from form a green body  
in

form of a hollow cylinder with the length became 90 mm, with which  
inside

diameters receive 18 mm and with the outside diameter about 42 mm.

The green density of the body amounted to 1.86 g/cm, i.e., about 74  
degrees/o the theoretical density of the boron carbide.

The green body was sintered together with the plate from example 1.  
The

density of the sintered compact was determined with 1.85 g/cm. A  
shrinking could not be recognized. The structure of the sintered  
compact

resembled that from example 1, whereby however the pores were somewhat  
larger.

dem Innendurchmesser 18 mm und mit dem Aussendurchmesser etwa 42 mm erhalten.

Die Grundichte des Körpers betrug 1,86 g/cm<sup>3</sup>, d. h., etwa 74 % der theoretischen Dichte des Borcarbids.

Der Grunkörper wurde gemeinsam mit der Platte aus Beispiel 1 gesintert.

Die Dichte des Sinterkörpers wurde mit 1,85 g/cm<sup>3</sup> bestimmt. Eine Schwindung war nicht feststellbar. Das Gefüge des Sinterkörpers ähnelte demjenigen aus Beispiel 1, wobei allerdings die Poren etwas grösser waren.

Claims (English machine translation)

!r:-i---the maximum particle size of the fine grain portion of at the most 10/over behaves and from the minimum particle size coarse grain-portion around at least the factor 1.5 differentiates and the middle particle sizes from the coarse grain-and ' fine grain portion from

each other around at least the factor 8 differentiate between themselves,

and with which pressure-free sintering temperatures are not exceeded by

2150degreesC. The shaping possibilities when hot-pressing ar

e however

limited, so that hereby only relatively small, simply formed bodies can

be manufactured. In particular the production of wide, thin plates or thin-walled hollow cylinders, which find in the area of the nuclear technology as neutron absorber materials use, is hereby substantially difficult and very expensive. In addition the execution of this procedure

is connected and for the rework of the sintered compacts, for example with unusually high expenditure of energy and form material for sawing large blocks, is necessary because of the hardness of the boron carbide likewise time-consuming and expensive measures. Attempts for pressure-free sintering of boron carbide without the use of sinter aids are likewise already for a long time well-known.-in such a way for example with employment by i 't vJ/Borcarbide with a grading in accordance with the lullerkurve, which compresses by additive of a temporary bonding agent with high pressing power under education of green

bodies and afterwards at temperatures of 2250degreesC-2300degreesC had been sintered were pressure-free, molded articles with a density of approximately 2.0 g/cm<sup>3</sup> (corresponds approx.. 80 % of the theoretical density of the Borcarbids, in the following as % TD) keep shortened, which showed a small mechanical firmness however apart from high porosity,

i.e. bending break-strengthen -? keit lay at best only between 49,05



and

981 N/mm. The application possibilities of such molded articles are due

to the bad values for the firmness and abrasion- stability however naturally limited (see K. Adlassnig into "plan sea-reports for powder metallurgy", Bd. 6(1958), P. 98-99). The employment of coarse-grained boron carbide as raw material, which worked satisfactorily with the production of porous molded articles in the hot-pressing procedure, led

meanwhile with pressure-solved sintering to not-to a goal, how follows from the investigations of P.S. Kislyj and B.L. Grabtschuk over the regularity with the production of the high-density BC by sintering, where

expressly is pointed out that itself BC-powders of approximately stoichiometric composition with particle sizes of  $>8\mu$ , which had been compressed in well-known way, practically to sinter did not leave (see report of 4. Europ. Pulvermet. Symposium, Grehoble/Frankreich 1975,

INIS-mf-2082, ref. in chem. Abstr. "Bd. 87 (1977), NR. 140112).-to be placed r., received after the sintered compact mit of same porosity and density, firmness tmd resistance to wear, as so far only the products, however without the well-known disadvantages of the hot-pressing procedure, as complex pressure control, manufactured by hot-presses, reduced Formgebungsmöglichkeiten, high process costs and time-consuming.

Rework. This task is solved according to invention by the fact that as boron carbide powder such with bimodaler particle size distribution from a

coarse grain-and fine grain portion in the quantitative proportion of 6:

1 to 1: 1 to be used, whereby the maximum particle size of the coarse grain portion at the most the 8-fachen value of the minimum particle size

of the coarse grain portion has, which amounts to maximum particle size

of the fine grain portion at the most/over, and from the minimum particlesize of the coarse grain portion ummindestens and the middle Teilchengröße differs the factor 1.5 of coarse grain-and fine grain portion from each other around at least the factor 8 to differentiate, and with which pressure-free sintering temperatures of 2150degreesC do not exceed themselves. For the production of the porous molded articles

after-procedures according to invention is both the bimodale particle size distribution from coarse grain-and fine grain portions in the defined kind and quantity as raw material used boron carbide powder, and

the Uichtueberschreiten the sintertemperatur of 2150degreesC of crucial

meaning. It is guaranteed by the combination of these measures that during the sinter procedure practically no or only a very small shrinking

occurs of at the most 1.5 % the molded article.

1. 1 H CJ/due to missing shrinking can be made the solidification of the molded articles protecting sintering practically only by the BC-grains from the rough roughening portion, those at expense of the fine grain portion grow and networks under simultaneous formation of the pores. These acceptance is confirmed by investigations at electrolytically corroded polished sections of the sintered molded articles, which show that the rough grains are connected by bridges, also between them cavities present and the fine grain portion is practically no longer provable. Thus the Grobfcornanr is responsible part for the structure of the stand of the sintered compacts, while the fine grain portion causes the connection and cross-linking of the stand. For the achievement of practically shrink-free sintering and the training of the homogeneous structure the bimodale particle size distribution in the BC used as raw material must-powder the defined conditions to be sufficient, which are as follows details described in detail: By the quantitative proportion of the coarse grain portion to the fine grain portion, by definition within the range of 6: 1 to 1: 1 liegt\$. are specified greatest possible and smallest possible coarse grain portion in the powder substance, i.e. this should not contain practically no more as 85 % and of not less than 50 % at coarse grain, in each case related to the total weight of the mixture. With larger quantities of coarse grain the Gefaehr already exists that the arching between the grains becomes unsatisfactory, which entails a smaller firmness of the molded articles with smaller quantities of coarse grain arises however unwanted shrinking reactions, which lead to uneven

cavitation or to tears in the molded article, whereby the firmness is likewise impaired. Powder substances with a coarse grain portion of 65-75 % <, related to the total weight of the mixture, here particularly

worked. Durch die different particle size and teilchengroessenverteilung in the coarse grain-and fine grain portion becomes the even grain-and pore distribution in the sintered compact determines. To the coarse grain portion it applies by definition that the maximum particle size "at the most the 8-fachen value of the minimum particle size, i.e. that the

teilchengroessenverteilung is closely limited. as coarse grain portions such, whose maximum particle sizes the 2 to 4 particularly, preferred themselves-it exhibits fachen value of the minimum particle sizes. The maximum particle size of the fine rougheningportion amounts to by definition 10/over. For the teilchengroessenverteilung downward practically no borders are necessary, D h.

2.-these can be enough in the Submikronbereich. As measure for the necessary particle size of 10/over and more finely, therefore appropriately \* the speziefische surface is consulted (measured after PRAY-method) those accordingly values within the range of 0,5-40 m/g on

wise can. The presence of grains with particle sizes <C 1/over is even particularly favourable due to their high surface energy. Between coarse

grain-and fine grain portion must be present a genuine gap in the teilchengroessenverteilung, i.e. that the minimum particle size of thecoarse grain portion must be at least 1.5 times so, large, as the maximum particle size of the fine grain portion, which thus by definition

around at least the factor 1.5 differs. Furthermore that is reached by the fact that itself also the middle particle sizesof coarse grain-and fine grain portions interpret-borrowed differentiates, i.e. by definition

around at least the factor 8. By "middle particle size" is here the ' 50

9-value of a sedimentation analysis to understand.

3. i H A/' 3 D apart from the bimodalen particle size distribution in the

output powder mixture is the sintertemperatur of crucial meaning, which lies appropriately in the range between 1900degrees and 2150degreesC. Below 1900degreesC is insufficient the reaction of the fine grain portion

with dem coarse grain portion, so that the Brueekenbiidung comes only unsatisfactorily, i.e. it is not guaranteedthat the entire fine grain portion reacts with coarse grain portion. Above 2150degreesC arise however already unwanted shrinking-and to decomposition reactions.

Under

adherence to the given conditionsit is however possible, porous molded articles with even grains-and pore distribution too received, their density by the density of the green body fixed is, since due to the missing shrinking reaction this remains practically unchanged and in which the connection of the individual boron carbide grains is so firm,

da&the finished sintered compacts a biegebruchfestigkeit

Claims (German)

!r:-i- - -die maximale Teilchengrosse des Feinkornanteils hochstens 10 /um betragt und sich von der minimalen Teilchengrosse des Grobkorn-anteils um mindestens den Faktor 1,5 unterscheidet und die

18 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 31 49 796 A 1

51 Int. Cl. 3:  
C04B 21/12  
C 04 B 35/56  
C 04 B 35/64

21 Aktenzeichen: P 31 49 796.9  
22 Anmeldetag: 16. 12. 81  
43 Offenlegungstag: 23. 6. 83

DE 31 49 796 A 1

71 Anmelder:  
Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, 8000  
München, DE

72 Erfinder:  
Kriegesmann, Jochen, Dipl.-Ing. Dr., 8961 Durach,  
DE; Katheining, Anton, 7951 Erolzheim, DE

Elektroschmelzwerk Kempten

54 Verfahren zur Herstellung von porösen Formkörpern aus polykristallinem Borcarbid mit Eigenbindung durch drucklose Sinterung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Borcarbid, bei dem Borcarbid-Pulver mit bimodaler Kornverteilung aus einem Grobkorn- und einem Feinkornanteil ohne Mitverwendung von Sinterhilfsmitteln unter Bildung von Grünkörpern vorverdichtet und anschließend bei Temperaturen zwischen 1900° C und 2150° C in Gegenwart einer Schutzgasatmosphäre drucklos gesintert werden. Die so erhaltenen Formkörper sind polykristallin und porös, mit gleichmäßiger Korn- und Porenverteilung. Ihre Dichte ist durch die Dichte des Grünkörpers festgelegt, da während des Sintervorgangs praktisch keine oder nur eine sehr geringe Schwindung von höchstens 1,5% eintritt und sie haben eine Biegebruchfestigkeit von mindestens 100 bis etwa 200 N/mm<sup>2</sup>.  
(31 49 796)

BEST AVAILABLE COPY

DE 31 49 796 A 1

P a t e n t a n s p r u c h :

Verfahren zur Herstellung von porösen Formkörpern aus polykristallinem Borcarbid mit Eigenbindung durch Verdichten von Borcarbidpulver mit einem B : C-Atomverhältnis im Bereich von 4,5 bis 3,5 : 1 unter Bildung von Grünkörpern mit einer Dichte von mindestens 50 % der theoretischen Dichte von Borcarbid und anschließender druckloser Sinterung bei Temperaturen von mindestens 1900°C in Gegenwart einer Schutzgasatmosphäre, dadurch gekennzeichnet, daß als Borcarbidpulver solche mit bimodaler Kornverteilung aus einem Grobkorn und Feinkornanteil im Mengenverhältnis von 6 : 1 bis 1 : 1 verwendet werden, wobei die maximale Teilchengröße des Grobkornanteils höchstens den 8-fachen Wert der minimalen Teilchengröße des Grobkornanteils hat, die maximale Teilchengröße des Feinkornanteils höchstens 10 µm beträgt

und sich von der minimalen Teilchengröße des Grobkornanteils um mindestens den Faktor 1,5 unterscheidet und die mittleren Teilchengrößen vom Grobkorn- und Feinkornanteil sich voneinander um mindestens den Faktor 8 unterscheiden,

und bei der drucklosen Sinterung Temperaturen von 2150°C nicht überschritten werden.

Verfahren zur Herstellung von poröser Form-  
körpern aus polykristallinem Borcarbid mit  
Eigenbindung durch drucklose Sinterung.

Die Herstellung von porösen Formkörpern aus polykristallinem Borcarbid mit Eigenbindung durch Sinterung von pulverförmigem Borcarbid ohne die Mitverwendung von Sinterhilfsmitteln oder organischen Harzbindemitteln ist bekannt. So lassen sich beispielsweise nach dem sogenannten Heißpreß- oder Druck-sinterverfahren Formkörper mit 20-30 % Porenraum herstellen, die als Handläpper für die Nachbearbeitung von Hartmetallwerkstoffen bei geringem Eigenabrieb Verwendung finden. Das gewünschte Porenvolumen wird hierbei durch den Einsatz von relativ grobkörnigem Ausgangsmaterial und durch die Druck- und Temperaturregelung während des Heißpreßvorgangs gesteuert (vgl. US-PS 2 027 786).

Die Formgebungsmöglichkeiten beim Heißpressen sind jedoch begrenzt, so daß hiermit nur relativ kleine, einfach geformte Körper hergestellt werden können. Insbesondere die Herstellung von großflächigen, dünnen Platten oder dünnwandigen Hohlzylindern, die auf dem Gebiet der Kerntechnik als Neutronenabsorberwerkstoffe Verwendung finden, ist hiermit erheblich erschwert und sehr kostspielig. Außerdem ist die Durchführung dieses Verfahrens mit ungewöhnlich hohem Aufwand an Energie und Formenmaterial verbunden und für die Nachbearbeitung der Sinterkörper, beispielsweise für das Zersägen von großen Blöcken, sind wegen der Härte des Borcarbids ebenfalls zeitraubende und kostspielige Maßnahmen erforderlich.

Versuche zur drucklosen Sinterung von Borcarbid ohne die Mitverwendung von Sinterhilfsmitteln sind ebenfalls bereits seit langem bekannt. So wurden beispielsweise bei Einsatz von

Borcarbid mit einer Kornzusammensetzung gemäß der Fullerkurve, das durch Zusatz eines temporären Bindemittels mit hohem Preßdruck unter Bildung von Grünkörpern vorverdichtet und anschließend bei Temperaturen von  $2250^{\circ}\text{C}$  -  $2300^{\circ}\text{C}$  drucklos gesintert worden war, Formkörper mit einer Dichte von etwa  $2,0 \text{ g/cm}^3$  (das entspricht ca. 80 % der theoretischen Dichte des Borcarbids, im folgenden als % TD abgekürzt) erhalten, die aber neben der hohen Porosität eine geringe mechanische Festigkeit zeigten, d. h. die Biegebruchfestigkeit lag günstigenfalls nur zwischen 49,05 und  $98,1 \text{ N/mm}^2$ . Die Anwendungsmöglichkeiten derartiger Formkörper sind aufgrund der schlechten Werte für die Festigkeit und Abriebbeständigkeit aber naturgemäß begrenzt (vgl. K. Adlassnig in "Planseeberichte für Pulvermetallurgie", Bd. 6 (1958), S. 98-99).

Der Einsatz von grobkörnigem Borcarbid als Ausgangsmaterial, der sich bei der Herstellung von porösen Formkörpern nach dem Heißpreßverfahren bewährt hat, führte indessen bei der drucklosen Sinterung nicht zum Ziel, wie aus den Untersuchungen von P.S. Kislyj und B.L. Grabtschuk über die Gesetzmäßigkeit bei der Erzeugung des hochdichten  $\text{B}_4\text{C}$  durch Sinterung hervorgeht, worin ausdrücklich darauf hingewiesen wird, daß sich  $\text{B}_4\text{C}$ -Pulver von annähernd stöchiometrischer Zusammensetzung mit Teilchengrößen von  $> 8 \mu\text{m}$ , die in bekannter Weise vorverdichtet worden waren, praktisch nicht sintern ließen (vgl. Bericht vom 4. Europ. Pulvermet. Symposium, Grenoble/Frankreich 1975, INIS-mf-2082, ref. in Chem. Abstr. Bd. 87 (1977), Nr. 140112).

Es stellt sich somit die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von porösen Formkörpern aus polykristallinem  $\text{B}_4\text{C}$  mit Eigenbindung durch drucklose Sinterung von pulverförmigem  $\text{B}_4\text{C}$  mit annähernd stöchiometrischer Zusammensetzung ohne die Mitverwendung von Sinterhilfsmitteln zur Verfügung

3/4

zu stellen, nach dem Sinterkörper erhalten werden mit gleicher Porosität und Dichte, Festigkeit und Abriebbeständigkeit, wie die bisher nur durch Heißpressen hergestellten Produkte, jedoch ohne die bekannten Nachteile des Heißpreßverfahrens, wie aufwendige Druckregelung, eingeschränkte Formgebungsmöglichkeiten, hohe Prozeßkosten und zeitraubende Nachbearbeitung.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Borcarbidpulver solche mit bimodaler Kornverteilung aus einem Grobkorn- und Feinkornanteil im Mengenverhältnis von 6:1 bis 1:1 verwendet werden, wobei

die maximale Teilchengröße des Grobkornanteils höchstens den 8-fachen Wert der minimalen Teilchengröße des Grobkornanteils hat,

die maximale Teilchengröße des Feinkornanteils höchstens 10  $\mu$ m beträgt

und sich von der minimalen Teilchengröße des Grobkornanteils um mindestens den Faktor 1,5 unterscheidet und

die mittleren Teilchengröße von Grobkorn- und Feinkornanteil sich voneinander um mindestens den Faktor 8 unterscheiden,

und bei der drucklosen Sinterung Temperaturen von 2150°C nicht überschritten werden.

Für die Herstellung der porösen Formkörper nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist sowohl die bimodale Kornverteilung aus Grobkorn- und Feinkornanteilen in der definierten Art und Menge des als Ausgangsmaterial verwendeten Borcarbidpulvers, als auch das Nichtüberschreiten der Sintertemperatur von 2150°C von entscheidender Bedeutung. Durch die Kombination dieser Maßnahmen wird sichergestellt, daß während des Sintervorgangs praktisch keine oder nur eine sehr geringe Schwindung von höchstens 1,5 % der Formkörper eintritt.



Aufgrund der fehlenden Schwindung kann die Verfestigung der Formkörper während des Sinterns praktisch nur über die  $B_4C$ -Körner aus dem Grobkornanteil erfolgen, die auf Kosten des Feinkornanteils wachsen und miteinander vernetzen unter gleichzeitiger Bildung der Poren. Diese Annahme wird durch Untersuchungen an elektrolytisch geätzten Anschliffen der gesinterten Formkörper bestätigt, die zeigen, daß die groben Körner über Brücken miteinander verbunden sind, mit dazwischen befindlichen Hohlräumen und der Feinkornanteil praktisch nicht mehr nachweisbar ist. Somit ist der Grobkornanteil für den Aufbau des Gerüsts der Sinterkörper verantwortlich, während der Feinkornanteil die Bindung und Vernetzung des Gerüsts bewirkt.

Für die Erzielung der praktisch schwindungsfreien Sinterung und die Ausbildung des homogenen Gefüges muß die bimodale Kornverteilung in dem als Ausgangsmaterial verwendeten  $B_4C$ -Pulver den definierten Bedingungen genügen, die im einzelnen wie folgt näher erläutert werden:

Durch das Mengenverhältnis des Grobkornanteils zum Feinkornanteil, das definitionsgemäß im Bereich von 6:1 bis 1:1 liegt, werden größtmöglicher und kleinstmöglicher Grobkornanteil in der Pulvermischung festgelegt, d. h. diese sollte praktisch nicht mehr als 85 % und nicht weniger als 50 % an Grobkorn enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung. Bei größeren Mengen an Grobkorn besteht bereits die Gefahr, daß die Brückenbildung zwischen den Körnern mangelhaft wird, was eine geringere Festigkeit der Formkörper zur Folge hat, bei kleineren Mengen an Grobkorn treten hingegen unerwünschte Schwindungsreaktionen auf, die zu ungleichmäßiger Hohlraumbildung oder gar zu Rissen im Formkörper führen, wodurch ebenfalls die Festigkeit beeinträchtigt wird. Pulvermischungen mit einem Grobkornanteil von 65 - 75 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung,

haben sich hierbei besonders bewährt.

Durch die unterschiedliche Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung im Grobkorn- und Feinkornanteil wird die gleichmäßige Korn- und Porenverteilung im Sinterkörper bestimmt. Für den Grobkornanteil gilt definitionsgemäß, daß die maximale Teilchengröße höchstens den 8-fachen Wert der minimalen Teilchengröße hat, d. h., daß die Teilchengrößenverteilung eng begrenzt ist. Besonders bevorzugt haben sich als Grobkornanteile solche, deren maximale Teilchengrößen den 2 bis 4-fachen Wert der minimalen Teilchengrößen aufweisen.

Die maximale Teilchengröße des Feinkornanteils beträgt definitionsgemäß  $10 \mu\text{m}$ . Für die Teilchengrößenverteilung sind nach unten praktisch keine Grenzen erforderlich, d. h. diese können bis in den Submikronbereich reichen. Als Maß für die erforderliche Teilchengröße von  $10 \mu\text{m}$  und feiner, wird daher zweckmäßig die spezifische Oberfläche herangezogen (gemessen nach der BET-Methode) die dementsprechend Werte im Bereich von  $0,5 - 40 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweisen kann. Das Vorhandensein von Körnern mit Teilchengrößen  $< 1 \mu\text{m}$  ist aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie sogar besonders vorteilhaft.

Zwischen Grobkorn- und Feinkornanteil muß eine echte Lücke in der Teilchengrößenverteilung vorhanden sein, d. h., daß die minimale Teilchengröße des Grobkornanteils mindestens 1,5 mal so groß sein muß, wie die maximale Teilchengröße des Feinkornanteils, die sich somit definitionsgemäß um mindestens den Faktor 1,5 unterscheiden. Das wird ferner dadurch erreicht, daß sich auch die mittleren Teilchengrößen von Grobkorn- und Feinkornanteilen deutlich unterscheiden, d. h. definitionsgemäß um mindestens den Faktor 8. Unter "mittlerer Teilchengröße" ist hierbei der 50 %-Wert einer Sedimentationsanalyse zu verstehen.

Neben der bimodalen Kornverteilung in dem Ausgangspulvergemisch ist die Sintertemperatur von entscheidender Bedeutung, die zweckmäßig im Bereich zwischen  $1900^{\circ}$  und  $2150^{\circ}\text{C}$  liegt. Unterhalb von  $1900^{\circ}\text{C}$  ist die Reaktion des Feinkornanteils mit dem Grobkornanteil ungenügend, so daß die Brückenbildung nur mangelhaft zustande kommt, d. h. es ist nicht sichergestellt, daß der gesamte Feinkornanteil mit Grobkornanteil reagiert. Oberhalb von  $2150^{\circ}\text{C}$  treten hingegen bereits unerwünschte Schwindungs- und Zersetzungsreaktionen auf.

Unter Einhaltung der gegebenen Bedingungen ist es hingegen möglich, poröse Formkörper mit gleichmäßiger Korn- und Porenverteilung zu erhalten, deren Dichte durch die Dichte des Grünkörpers festgelegt ist, da aufgrund der fehlenden Schwindungsreaktion diese praktisch unverändert bleibt und in welchen die Bindung der einzelnen Borcarbidkörner so fest ist, daß die fertigen Sinterkörper eine Biegebruchfestigkeit von mindestens 100 bis etwa  $200 \text{ N/mm}^2$  aufweisen.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Ausgangsmaterial sowohl für den Grobkorn- als auch den Feinkornanteil vorteilhaft Borcarbidpulver mit einer Reinheit von mindestens 98,5 Gew.-% verwendet, worunter zu verstehen ist, daß die Analysensumme von Bor und Kohlenstoff mindestens 98,5 Gew.-% beträgt, bei einem B:C-Atomverhältnis im Bereich von 3,5 bis 4,5 : 1. Metallische Verunreinigungen können insgesamt bis zu 0,5 Gew.-% toleriert werden. Der noch verbleibende Differenzbetrag bis zu 100 Gew.-% verteilt sich auf Sauerstoff und Stickstoff in Form von anhaftendem Boroxid und Bornitrid, wobei die Analysensumme von Sauerstoff und Stickstoff  $< 1$  Gew.-% ist. Der Gehalt an freiem Kohlenstoff, worunter anhaftender Kohlenstoff in nicht an Bor gebundener Form zu verstehen ist, ist jedoch auf höchstens 1,5 Gew.-% begrenzt, da festgestellt wurde, daß durch einen

höheren Gehalt an freiem Kohlenstoff die Brückenbildung zwischen den Körnern beeinträchtigt wird.

Für die Herstellung der porösen Formkörper werden grobkörniges und feinkörniges Borcarbidpulver zunächst homogen vermischt und dann einem der bekannten Formgebungsverfahren vor der Sinterung unterzogen.

Wenn die Formgebung mit Hilfe eines Preßverfahrens vorgenommen wird, werden die Pulver entweder im angefeuchteten Zustand oder vorzugsweise in Form einer Suspension in einem organischen Lösungsmittel oder in Wasser miteinander vermischt. Zur Erleichterung der Preßbarkeit ist vorteilhaft, ein Gleitmittel in Mengen von 0,5 - 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Borcarbids mitzuverwenden, wobei sich handelsübliche Gemische aus Fettsäuren und nichtionogenen Emulgatoren besonders bewährt haben. Ferner können temporäre Bindemittel mitverwendet werden, um die Rohbruchfestigkeit des Grünkörpers zu verbessern. Beispiele für derartige temporäre Bindemittel sind Polyvinylalkohol, Stearinsäure, Polyethylenglykol und Campher, die in Mengen bis zu etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Borcarbids verwendet werden.

Die  $B_4C$ -Pulver werden entweder in einer Lösung des temporären Bindemittels dispergiert, wobei als organische Lösungsmittel beispielsweise Aceton oder niedere aliphatische Alkohole mit 1-6 C-Atomen verwendet werden können, oder in wässriger Suspension mit dem Gleitmittel und dem temporären Bindemittel vermischt.

Das Vermischen kann durch übliche Maßnahmen in einem Plastikbehälter oder in einer Knetvorrichtung vorgenommen werden. Dann wird das Lösungsmittel entfernt, beispielsweise bei einer dünnflüssigen Suspension durch Sprühtrocknung oder bei einer dickflüssigen Suspension durch Abdunsten während des

Knetvorgangs, wobei zur Zerstörung von harten Agglomeraten ggf. eine Mahlstufe nachgeschaltet werden kann. Die so erhaltene homogene Mischung wird dann unter Formgebung zu Grünkörpern von mindestens 50 % der theoretischen Dichte des Borcarbids verpreßt, beispielsweise durch Gesenkpresen oder isostatisches Pressen, wobei vorteilhaft ein Druck von mindestens 1000 bar angewendet wird.

Die Formgebung kann jedoch auch durch andere bekannte Maßnahmen vorgenommen werden, wie Spritzgießen, Strangpressen oder Schlickergießen.

Beim Schlickergießen werden die  $B_4C$ -Pulver mit Wasser unter Bildung einer viskos eingestellten Gemengesuspension (Schlicker) vermischt, die anschließend in Formen aus porösem Material, wie Gips gegossen wird, wobei die Formgebung durch den Entzug der Feuchtigkeit zustande kommt. Beim sogenannten Kernguß wird die Standzeit durch die bis zum vollständigen Entzug der Feuchtigkeit benötigte Zeit bestimmt, während beim sogenannten Hohlguß sich die Standzeit durch Erreichen einer gewünschten Wandstärke ergibt und die noch nicht angesaugte Suspension abgegossen wird.

Zur Erzielung eines möglichst dichten Grünkörpers ist es vorteilhaft, in der Gemengesuspension durch Zugabe von Basen, wie Alkalihydroxiden oder  $NH_3$  einen pH-Wert von 10-12 einzustellen. Dadurch kann gleichzeitig der Wassergehalt erniedrigt und somit die Standzeit verkürzt werden. So sind beispielsweise Gemengesuspensionen mit einem pH-Wert von 12 bei einem Wassergehalt von 20 %, bezogen auf das Gewicht der  $B_4C$ -Pulver, noch gießfähig.

Der Wassergehalt kann außerdem durch Zugabe von sog. "Verflüssigern", gesenkt werden, wofür sich handelsübliche, alkalifreie, synthetische Polyelektrolyte, die gleichzeitig

eine Bindemittelwirkung aufweisen, besonders bewährt haben.

Durch die Basizität zeigen die Schlicker ein stark thioxotropes Verhalten, so daß sie in Ruhelage sehr rasch ansteifen. Aus diesem Grunde ist es daher vorteilhaft, die Gemengesuspension während des Entwässerungsvorgangs beispielsweise durch Rütteln, ständig in Bewegung zu halten.

Zur Erleichterung der Entformung der trockenen Grünkörper, die im Gegensatz zu bekannten tonkeramischen Schlickern während des Feuchtigkeitsentzugs praktisch keine Schwindung zeigen, ist es außerdem vorteilhaft, auf die porösen Formen vor dem Schlickerguß ein Trennmittel aufzubringen. Als Trennmittel, die den Feuchtigkeitsentzug nicht behindern, haben sich Cellulose enthaltende Materialien, wie Filterpapier, bewährt. Nach der Entformung werden die Grünkörper vorteilhaft durch Erhitzen auf etwa  $100^{\circ}\text{C}$  getrocknet.

Die Durchführung der drucklosen Sinterung der vorgeformten Grünkörper kann in einem Graphitrohrwiderstandsofen vom Tamman-Typ oder in einem mit Graphit ausgekleideten Induktionsofen vorgenommen werden. Für den kontinuierlichen Betrieb kann ein horizontaler Durchschubofen verwendet werden, in dem die vorgeformten Körper eine Vorwärmzone, eine Heizzone und eine Kühlzone durchlaufen.

Die Sinterung erfolgt zweckmäßig in Gegenwart einer Schutzgas-atmosphäre, wie Argon oder Helium, bei den angegebenen Temperaturen im Bereich von  $1900^{\circ}\text{C}$  bis  $2150^{\circ}\text{C}$  unter Normaldruck, d. h. unter einem Druck von etwa 1,01 bar oder unter vermindertem Druck, der jedoch 0,05 bar nicht unterschreiten sollte, um ein Zersetzen des  $\text{B}_4\text{C}$ , insbesondere bei den höheren Sintertemperaturen zu vermeiden.

In den folgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert:

#### Beispiel 1

Als Ausgangspulver wurden handelsübliche  $B_4C$ -Körnungen K 320 als Grobkorn und K 1500 als Feinkorn verwendet. Bei K 320 handelt es sich um ein Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 30  $\mu m$  bei einer Teilchengrößenverteilung von 16  $\mu m$  bis 50  $\mu m$ . K 1500 ist ein Pulver, bei dem die maximale Teilchengröße etwa bei 6  $\mu m$  und die untere im Submikronbereich liegt, die mittlere Teilchengröße hat den Wert von 1,5  $\mu m$ . Das Verhältnis von Grobkorn zu Feinkorn in der Mischung betrug 7 : 3. Beide Pulver waren röntgenografisch einphasig. Die chemische Analyse der Mischung ergab folgende Werte (alle Angaben in Gew.-%):

B	:	77,9
C	:	21,1
C <sub>anhaftend</sub>	:	0,7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0,22
N	:	0,19
Si	:	0,11
Fe	:	0,07
Al	:	0,02
Ti	:	0,02

Es wurde eine wässrige Suspension hergestellt, die 30 % Wasser, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Borcarbids, enthielt. Der Suspension wurde ein handelsübliches Verflüssigungs- und Bindemittel auf Polyelektrolytbasis in einer Menge von 1 Gew.-% zugegeben. Ferner wurden einige Tropfen NaOH beigemischt, so daß die Suspension einen pH-Wert von 11 aufwies. Die Suspension wurde in einem

Behälter mit einem Rührer etwa 60 min gemischt und anschließend auf eine 40 mm starke Gipsplatte gegossen, die mit Filterpapier ausgelegt war. Als seitliche Begrenzung wurde ein zerlegbarer Kunststoffrahmen verwendet. Die Suspension wurde während der Entwässerung durch eine exzentrische Rüttleinrichtung etwa 90 min in Schwebelage gehalten, bis der Grünkörper erhärtete.

Der plattenförmige entwässerte Grünkörper wies die Abmessungen 200 x 200 x 8 mm auf. Nach der Entformung wurde der Grünkörper im Trockenschrank bei 60°C an Luft 24 h getrocknet. Die Gründichte des Körpers betrug 1,93 g/cm<sup>3</sup>, d. h., etwa 77 % der theoretischen Dichte des Borcarbids.

Die Platte wurde in einem Widerstandsofen mit Grafitauskleidung waagrecht in einer Argonatmosphäre unter Normaldruck (1,01 bar) bei 2050°C drucklos gesintert, wobei die Aufheizzeit 1,5 h und die Haltezeit 1 h betrug.

Der Sinterkörper zeigte wieder eine Dichte von 1,93 g/cm<sup>3</sup>. Eine Schwindung war nicht nachweisbar. Der elektrolytisch geätzte mikroskopische Schliff des Sinterkörpers zeigte ein gleichmäßiges Gefüge, bei dem die B<sub>4</sub>C-Korngröße etwa 35 µm betrug. Die Poren zeigten einen Durchmesser von durchschnittlich 30 µm. Das im Grünkörper vorhandene Feinkorn war im Sinterkörper nicht mehr nachweisbar.

Aus der Platte wurden 10 Biegestäbchen mit den Abmessungen 4 x 6 x 45 mm geschnitten und auf einer Zerreißmaschine auf 4-Punkt-Biegebruchfestigkeit hochkant geprüft. Die Biegevorrichtung wies eine Auflagenweite von 40 mm und eine Stützweite von 20 mm auf. Die Biegefestigkeit der Stäbchen betrug  $132 \pm 11 \text{ N/mm}^2$ .



## Beispiel 2

Es wurden die gleichen  $B_4C$ -Körnungen in den gleichen Mengenverhältnissen wie in Beispiel 1 verwendet. Die Borcarbidpulver wurden in eine Isopropanol-Lösung gegeben (Gewichtsverhältnis Isopropanol : Borcarbidkörnung wie 1 : 1). Im Isopropanol waren 3 Gew.-% Campher gelöst. Außerdem wurden der Suspension noch 2 Gew.-% eines handelsüblichen Gleitmittels zugegeben. Beide Prozentangaben sind auf das Gewicht des Borcarbids bezogen. Der dickflüssige Brei wurde in einer Knetvorrichtung so lange an Luft gemischt, bis praktisch das gesamte Lösungsmittel abgedunstet war. Es wurde ein agglomeriertes Körnungsgemisch erhalten, das zur Zerstörung der Agglomerate durch eine Mühle geschickt wurde.

Die so erhaltene Pulvermischung wurde in eine zylindrische Kautschukmatrize mit einem gehärteten Stahlkern eingefüllt. Die Matrize wurde nach dem Füllen mit einem Stopfen verschlossen und bei 5000 bar isostatisch gepreßt. Nach dem Entformen wurde ein Grünkörper in Form eines Hohlzylinders mit der Länge 70 mm, mit dem Innendurchmesser 18 mm und mit dem Außendurchmesser etwa 42 mm erhalten.

Die Gründichte des Körpers betrug  $1,86 \text{ g/cm}^3$ , d. h., etwa 74 % der theoretischen Dichte des Borcarbids.

Der Grünkörper wurde gemeinsam mit der Platte aus Beispiel 1 gesintert. Die Dichte des Sinterkörpers wurde mit  $1,85 \text{ g/cm}^3$  bestimmt. Eine Schwindung war nicht feststellbar. Das Gefüge des Sinterkörpers ähnelte demjenigen aus Beispiel 1, wobei allerdings die Poren etwas größer waren.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**